

WATER AND OIL REPELLENT

Patent number: JP63099285
Publication date: 1988-04-30
Inventor: OMORI AKIRA; INUKAI HIROSHI
Applicant: DAIKIN IND LTD
Classification:
- **international:** C08F20/22; C09K3/18
- **european:**
Application number: JP19860216854 19860912
Priority number(s): JP19860122920 19860528

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63099285

PURPOSE: To provide a water and oil repellent capable of forming film which is uniform and tough and high in the adhesiveness to articles treated therewith, consisting of a fluorine-contg. polymer containing specified quantities of specific fluorine-contg. acrylate. **CONSTITUTION:** The objective water and oil repellent consisting of a fluorine- contg. polymer containing >=10wt% of a fluorine-contg. acrylate of formula [X is F, Cl or -CFX<1>X<2> (X<1> and X<2> are each H or F); Y is 1-3C alkylene, -CH₂CH₂N(R)SO₂- (R is 1-4C alkyl), or -CH₂CH(OZ)CH₂- (Z is H or acetyl); Rf is 3-21C fluoroalkyl or 3-21C fluoroalkyl containing O1-10 in the carbon chain (but any of the Os are not mutually adjacent)]. Said polymer can be prepared by radical or anionic polymerization.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-99285

⑥ Int. Cl. 4

C 09 K 3/18
C 08 F 20/22

識別記号

1 0 2
MMT
1 0 1

厅内整理番号

6958-4H
8319-4J

④公開 昭和63年(1988)4月30日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 接水接油剤

②特 願 昭61-216854

②出 願 昭61(1986)9月12日

優先権主張 ②昭61(1986)5月28日 ③日本(JP) ①特願 昭61-122920

⑦発明者 大森 晃 大阪府茨木市山手台3-16-22
 ⑦発明者 犬飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710
 ⑦出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

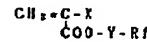
明細書

1. 発明の名称

接水接油剤

2. 特許請求の範囲

1. 式:



(式中、Xはフッ素原子、塩素原子または-CPX'X'基(但し、X'およびX'は同一または相異なり水素原子またはフッ素原子である。)、Yは炭素原子数1~3のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)SO₃-基(但し、Rは炭素原子数1~4のアルキル基である。)または-CH₂CH(OZ)CH₂-基(但し、Zは水素原子またはアセチル基である。)、Rfは炭素原子数3~21のフルオロアルキル基または炭素原子数3~21のフルオロアルキル基(但し、炭素原子同士が隣接することはない。)を示す。)

で表わされる合フッ素アクリレートを少なく

とも10質量%含む合フッ素重合体からなる接水接油剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、合フッ素接水接油剤に関する。

(従来の技術)

フルオロアルキルメタアクリレート重合体等の合フッ素重合体が接水接油剤として使用できることは公知である(例えば、特公昭47-40467号公報参照)。

しかし、従来公知の接水接油性を有する重合体は、被処理物品に対してもなじみが悪くまた膜強度も小さいため、少し擦ったりすると簡単に剥がれてしまうという問題を有している。

(発明の目的)

本発明者は、種々の合フッ素アクリレート重合体を作り、その造膜性、被処理物品に対する接着性、膜強度等を調べたところ、特定の合フッ素アクリレートを構成成分とする重合体がこれら性質に優れていることを見出し、本発明に達したも

特開昭63-99285 (2)

のである。

本発明の目的は、均一かつ強烈で被処理物品に対する接着性が良好な皮膜を形成することができる含フッ素樹脂油剤を提供することである。

〔発明の構成〕

本発明は、式：



(式中、Xはフッ素原子、塩素原子または-CPX'Y'基(但し、X'およびY'は同一または相異なる水素原子またはフッ素原子である。)、Yは炭素原子数1~3のアルキレン基、-CH₂CH₂N(R)SO₂-基(但し、Rは炭素原子数1~4のアルキル基である。)または-CH₂CH(OZ)CH₂-基(但し、Zは水素原子またはアセチル基である。)、Rfは炭素原子数3~21のフルオロアルキル基または炭素原子鎖中に1~10の酸素原子を含む炭素原子数3~21のフルオロアルキル基(但し、酸素原子同士が隣接することはない。)を示す。)

で表わされる含フッ素アクリレートを少なくとも



(式中、Phはフェニレン基、Rf²は炭素原子数5~15のバーフルオロアルキル基を示す。)で表わされる基である。

含フッ素重合体に含フッ素アクリレート(1)以外に含有させることができる単量体としては、例えば式：



(式中、Aは水素原子、塩素原子またはメチル基、Bは炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数6~8の脂環式基または炭素原子数1~10のフルオロアルキル基を示す。)

で表わされる単量体、式：

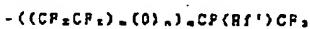


(式中、B'は炭素原子数1~10のアルキル基または炭素原子数6~8の脂環式基を示す。)で表わされる単量体、エチレン、プロピレン、ステレンさらにはビニル基、ヒドロキシル基、カル

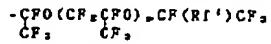
10重量%含む含フッ素重合体からなる樹脂油剤である。

含フッ素重合体の数平均分子量(ゲルバーミエーションクロマトグラフィーによる)は、1万~400万の範囲、固有粘度(η)(溶媒：メタキシリレンヘキサフルオライド、メチルエチルケトン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン等、温度：35℃)でいうと、0.25~3.0の範囲が好ましい。分子量が小さすぎると被処理物品より刷がれやすく、膜強度も小さい。大きすぎると被処理物品に塗布し難くなる。

前記Rf基は、重合体の樹脂油性の上から、好ましくは式：



(式中、nは1~5の整数、mは0または1、qは1~5の整数、Rf'はフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示す。)、式：



(式中、pは0または1~5の整数、Rf'は前記と同じ。)または式：

ボキシル基、グリジル基、ジアルキルアミノ基またはトリアルコキシシリル基等の官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレート等のエチレン性不飽和单量体を挙げることができる。

含フッ素アクリレート(1)の例としては、CH₂-CF-COOCH₂CH₂C₂F₅、CH₂=CF-COOCH₂C₂F₅、CH₂=CF-COOCH₂C₂F₅、CH₂=CF(CF₃)OCF₃OC₂F₅、CH₂=CF-COOCH₂-CF(CF₃)OC₂F₅、CH₂=CF-COOCH₂CH(OH)CH₂C₂F₅、CH₂=CCl-COOCH₂CH₂C₂F₅、CH₂=CCl-COOCH₂CF(CF₃)OC₂F₅、CH₂=C(CF₃)-COOCH₂CH₂C₂F₅等を挙げることができる。

単量体(2)の例としては、CH₂=CHCOOCH₃、CH₂=CHCOOC₂H₅、CH₂=CHCOO-R'(但し、R'はシクロヘキシル基である。)、CH₂=C(CH₃)COOCH₃、C₂H₅=C(CH₃)COOC₂H₅、CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂C₂F₅、CH₂=C(Cl)COOCH₃等を挙げることができる。

単量体(3)の例としては、CH₂=CF-COOCH₃、CH₂=CF-COOR'(但し、R'は前記と同じ。)、CH₂=CF-COOCl、等を挙げることができる。

特開昭63-99285 (3)

官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの例としては、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COC}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{C}\text{B}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOR}'$ （但し、R'はグリシジル基である。）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 等を挙げることができる。

含フッ素アクリレート(1)を10重量%以上含有する含フッ素重合体、特に前記Xがフッ素原子または塩素原子のアクリレートを含む重合体からなる薄膜は、強靭で良好な可挠性を有し、被処理物品に対する接着性がよい。

単量体(2)としてのエチレン、プロピレン、ステレン等の安価な単量体は、含フッ素重合体のコストを下げるのに有効であり、機能上は含フッ素重合体に硬度等を与える効果を有する。単量体(2)としてのエチレン、プロピレン、ステレン等の使用量は、通常90重量%以下である。

含フッ素重合体が官能基を含んでいると、含フ

ッ素重合体の被処理物品に対する接着性が向上する。また、この官能基を利用して含フッ素重合体を架橋することができる。架橋方法は、本技術分野で通常採用されている方法を利用することができます（例えば、特公昭47-42880号公報参照）。含フッ素重合体の官能基の元になる官能基を有するアクリレートまたはメタアクリレートの使用量は、通常30重量%以下である。

本発明の前記含フッ素重合体は、ラジカル重合（溶液、塊状、乳化等）またはアニオン重合で製造することができる。

溶液重合で使用することができる溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素系溶媒、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒等を挙げることができます。溶液重合で調製した重合体は、溶媒から分離・乾燥後改めて溶液にして使用することができる他、重合終了後溶媒を単に希釈して使用するこ

ともできる。

塊状重合で調製した重合体は、乾燥後溶媒にして使用することができる。

溶液重合および塊状重合で使用することができる重合開始剤としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物、ベンゾイルバーオキサイド等のバーオキサイド系化合物等を挙げることができる。

溶液重合および塊状重合では、連鎖移動剤として、ラウリルメルカプタン、チオフェノール等のメルカプタン類を使用することができる。

重合温度は、前記いずれの方法でも、30～100℃が好ましい。

溶液重合または塊状重合で調製した含フッ素重合体は、通常溶解フッ素重合体をよく溶解することができる溶解溶媒に溶解した後、溶解含フッ素重合体を析出させない程度の溶解能を有する溶媒で希釈し、被処理物品に適用する。適用方法は、通常の撥水撥油剤と同様、ディップ、はけ塗り、スプレー法等である。湿度は、はけ塗り法で

は0.1～30重量%、スプレー法では0.05～2重量%程度が好ましい。物品に塗布した後は室温～150℃で乾燥する。

溶解溶媒の例としては、メタキシレンヘキサフルオライド、トリクロロトリフルオロエタン等のフッ素系溶媒、トリクロロエタン等の塩素系溶媒等を挙げることができます。希釈溶媒の例としては、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン等の塩素系溶媒、アセトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、n-ペンタン等の飽和脂肪族系溶媒等を挙げることができる。溶解溶媒を希釈溶媒として使用することもできる。

乳化重合で使用する乳化剤としては、ノニオン系の化合物が好ましい。カチオン系の乳化剤も使用可能である。

乳化重合で使用することができる重合開始剤としては、水溶性の化合物が好ましく、例えばアゾビスイソブチロアミジン塩酸塩等のアゾ系化合物、コハク酸バーオキサイド等のバーオキサイド系化

特開昭63-99285 (4)

合物等を挙げることができる。

重合温度は、30～100℃が好ましい。

乳化重合で調製した含フッ素共重合体は、水性タイプの撥水撥油剤として使用することができる。乳化剤は、通常の場合除かなくてもよい。水性タイプの撥水撥油剤は、前記方法と同じ方法で適用することができる。水性タイプの撥水撥油剤は、水を含んでいるので、乾燥する時は100～150℃に加熱するのが好ましい。

(1) 式のXがトリフルオロメチル基の含フッ素アクリレートを単独重合する場合は、重合速度の点でアニオン重合が好ましい。

アニオン重合で使用することができる重合開始剤としては、例えばアルカリ金属、金属水素化物、ナトリウムアミド、グリニヤール試薬、金属アルキル、ビリジン等を挙げることができる。

アニオン重合で使用することができる溶媒としては、トルエン等の芳香族系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒等を挙げることができる。

(実施例)

実施例1

200ccのガラス製アンプルに式: $\text{CH}_2=\text{CF}-\text{COOC H}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ で表わされる单量体(以下、αPFPOという。)50g、グリシジルメタクリレート(以下、GMAという。)4g、メタキシレンヘキサフルオライド(以下、n-XRFという。)80gおよびアゾビスイソブチロニトリル0.5gを入れ、メタノール／ドライアイスを使用してフリーズ－ソー(freeze-thaw)法で脱気・窒素バージを三回繰り返したあと密封した。

アンプルを50℃の恒温槽に30時間浸漬した。

その後、反応混合物を石油エーテル中にあけ、沈澱した含フッ素重合体を乾燥した。52gの含フッ素重合体を得た。

溶媒としてn-XRFを使用し、温度35℃で測定した該重合体の(γ)は、1.12であった。

元素分析の結果は、炭素30.2%およびフッ素54.4%で、前記单量体のほぼ全てが重合していることがわかった。

アニオン重合の重合は、通常 1×10^{-4} mmHg程度の高真空下あるいは乾燥不活性ガス雰囲気下で行う。重合温度は、通常-100～-70℃である。

アニオン重合で製造した重合体は、前記溶液重合で製造した重合体と同様の方法で被処理物品に適用することができる。

本発明の撥水撥油剤は、耐摩耗性の要求される用途、例えばテント、シートカバー、傘、レインコート、靴、帽子、鞄、ジャケット、ジャンパー、エプロン、ブレザー、スラックス、スカート、着物、カーペット、ソファー、カーテン等の各種固体物質に撥水撥油性を付与するための処理に使用することができる。

得られた重合体を30重量%のn-XRF(溶解溶媒)溶液にした後、この溶液をトリクロロトリフルオロエタン(希釈溶媒)でさらに0.5质量%まで希釈した。

前記希釈液を厚さ3mmのポリウレタン被覆不織布からなる合成皮革(デュボン社製コルファム)上に刷毛で塗布した後80℃で30分間加熱し、接着性試験試料を作成した。

該試料の作成直後と10,000回120°屈伸操作を行った後の水およびn-ヘキサデカンの接触角を測定した。結果を第2表に示す。

実施例2～9および比較例1～3

单量体、重合体溶解溶媒および希釈溶媒として第1表に示すものを使用し、実施例1と同様の操作で接着性試験試料を作成した。試験結果を第2表に示す。

第1表

	単量体と組成比(重量)	(%)	溶解溶媒	希釈溶媒
実施例2	α P6FO/MA/GMA=66/30/4	0.98	n-XHP	CH ₂ CCl ₃
実施例3	α F6FO/MA/GMA=50/46/4	0.90	"	"
実施例4	α F6FO/MA/GMA=28/77/5	0.91	"	"
実施例5	α P17F/CMS-70/30	0.58	CCl ₂ F-CClF ₂	CCl ₂ F-CClF ₂
実施例6	α P17F/GMA-90/10	0.62	n-XHP	"
実施例7	α P17F/SA/17FA/GMA-50/20/25/5	0.71	"	"
実施例8	α P119F/MA/GMA=50/45/5	0.85	"	"
実施例9	α P119F/BGMA/MA/SMA-25/2/58/15	0.41	CH ₂ CCl ₃	"

レゾ基である。)

SA : CH₂-CHCOOC₂H₅,
 17FA : CH₂-CHCOOCH₂CH₂C₆F₅,
 α P119F : CH₂-CFCOOCH₂CH₂(CF₃CF₂)₂CF(CF₃)₂,
 EGMA : CH₂-C(CH₃)COO(CH₂CH₂O)₂COC(CH₃)₂-CH₂,
 SMA : CH₂-C(CH₃)COOC₂H₅,
 17PMA : CH₂-C(CH₃)COOCH₂CH₂C₆F₅,
 I9PA : CH₂-CHCOOCH₂CH₂C₆F₅,
 α C117F : CH₂-CClCOOCH₂CH₂(CF₃CF₂)₂CF₂,
 α C1119F : CH₂-CClCOOCH₂CH₂(CF₃CF₂)₂CF(CF₃)₂,
 LA : CH₂-CHCOOC₂H₅,

第1表(続き)

	単量体と組成比(重量)	(%)	溶解溶媒	希釈溶媒
実施例10	α C17F/SA/GMA=60/35/5	1.25	n-XHP	CH ₂ CCl ₃
実施例11	α C17F/MA/GMA=70/25/5	1.30	"	CCl ₂ F-CClF ₂
実施例12	α C1119F/LA/GMA=50/45/5	1.60	"	CH ₂ CCl ₃
比較例1	17PMA/SA/GMA=50/45/5	0.35	CH ₂ CCl ₃	CCl ₂ F-CClF ₂
比較例2	17PA/GMA=90/10	0.32	n-XHP	"
比較例3	I9PA/MA/GMA=65/30/5	0.68	"	"

第1表において、単量体を示す各略号は、次の単量体を意味する。以下、同意義。

MA : CH₂-CHCOOC₂H₅, α P17F : CH₂-CFCOOCH₂CH₂(CF₃CF₂)₂CF₂,CF₃,CMS : CH₂-CH-Ph-CH₂Cl [但し、Phはフェニ

第2表

	接触角(°)作成直後/屈伸操作後	
	水	n-ヘキサデカン
実施例1	110/108	74/52
~2	111/105	74/56
~3	120/101	71/50
~4	116/100	66/48
~5	123/110	80/58
~6	122/115	80/52
~7	120/105	78/49
~8	108/102	75/50
~9	110/100	70/45
~10	118/105	76/49
~11	120/108	78/50
~12	113/102	75/50
比較例1	102/73.6	68/15
~2	108/70	69/20
~3	106/71	69/19

特開昭63-99285(6)

実施例13および比較例4

実施例1と比較例3で調製した重合体と同じ重合体をそれぞれ5重量%になるように α -XHPに溶解した後、直径9cmのシャーレ上にキャストし、乾燥した。厚み約82 μ mのシートを得た。

これらシートの破断強度とその時の伸び率を調べたところ、以下の通りであった。

実施例1の重合体（実施例13に当たる）：

破断強度 = 1.0 kgf/mm²

伸び率 = 300%

比較例3の重合体（比較例4に当たる）：

破断強度 = 0.26 kgf/mm²

伸び率 = 450%

実施例14

攪拌機、温度計、還流器および滴下ロートを備えた3Lの四つ口フラスコに水1.9L、アセトン400g、 α -F6PO 300g、MA 19g、BGMA 1gおよび乳化剤（日本油脂製E-220）40gを入れ、系内に窒素を吹き込み酸素を除いた。65℃の恒温槽に入れ、温度が一定になったところで、アズビス

イソブチロアミジン・塩酸塩1.6gを溶解した水0.1Lを滴下し、重合を開始した。4時間後、固形分12重量%のディスバージョンを得た。一部をサンプリングして単量体組成と[η]を求めた。
単量体組成（重量%）： α -F6PO/MA/BGMA = 93.7 / 6 / 0.3 (元素分析：炭素 39.6% およびフッ素 55.0%)、[η] = 0.68。

前記得られたディスバージョンをバッディング槽中で0.5重量%になるように水で希釈した。ポリエステル製布をバッディング浴に浸漬し、絞って水を切った後、80℃で3分間乾燥し、150℃で3分間熱処理して試験試料を作成した。

この試料について、JIS L 1006の撥水性試験とAATCC 118-1966Tの撥油性試験を行ったところ、各々100°とNo.6の結果を得た。

同じ試料を家庭用電気洗濯機を使用し、浴比1:50、洗剤 サブ、温度40℃の条件で洗濯した後、風乾し、140℃のアイロンをかるくかけ、再び前記両試験を行ったところ、各々100°とNo.5の結果を得た。

比較例5

単量体を 1TPA 300g、MMA 19g およびBGMA 1g に変更した他は、実施例14と同様の条件で重合および試験試料の作成を行った。重合体の[η]は、0.38であった。

実施例14と同様の条件で洗濯前後の撥水性試験と撥油性試験を行ったところ、撥水性は100°から70°へ、撥油性はNo.3からNo.0へ低下していた。

（発明の効果）

本発明の撥水撥油剤は、 α 位にフッ素原子、塩素原子またはフッ素原子含有基を有する含フッ素アクリレートを構成成分とする重合体からなるものであるので、膜強度や被処理物品に対する接着性等が従来の撥水撥油剤に比べて優れており、洗濯等に対して耐久性を有している。

以上

特許出願人 ダイキン工業株式会社